



機械学習による分岐高分子の伸長粘度スクリーニング

坂 下 竜 一*¹

Elongation Viscosity Screening of Branch Polymers by Machine Learning

Ryuichi SAKASHITA

The machine learning which estimates elongation viscosity of branch polymers has been trained using calculated values of primitive chain network model as training data set. The resultant estimator predicts elongation viscosity of branch polymers from their structural values with high accuracy in short time.

1. はじめに

機械学習を始めとする AI 技術は近年著しい発展を見せ、多くの分野で盛んに応用されており、その重要性は年々増してきている。機械学習は高分子の諸物性の予測等にも有効であることが期待されるが、高分子の課題に対しての機械学習の適用は薬理活性・無機化合物等に比して一般に難しく実施例も少ない¹⁾⁻³⁾。その理由として、粘弾性を始めとした高分子の諸物性を説明するためには高分子の階層構造に伴う極めて多くの説明変数（一次構造・分子量・分子量分布・結晶状態・熱履歴・可塑剤等）を全て網羅した大量の実測データが必要であり、収集に過大な労力が必要とされる点がある。この問題を鑑みたとき、計算科学的手法は均質で多数の前提データを用意するうえで有用であり、機械学習とのシナジーが期待される。

高分子研究の現場においては、分子動力学 (MD)・自己無撞着場 (SCF) 法・有限要素法 (FEM) などによるシミュレーションが盛んに用いられている。このような各種の高分子シミュレーションは、均質で多数のデータを用意するうえでも有用であり、インフォマティクスとのシナジーが期待される (Fig.1)。このような例として、我々は昨年報に機械学習とシミュレ

ション (散逸分子動力学/有限要素法) を組み合わせ、ブロック共重合体の弾性率を極めて短時間にスクリーニング可能としたモデルを報告した⁴⁾。

今回、同様の方法論に基づき、プリミティブチェーンネットワーク (PCN) モデル⁵⁾ を用いてシミュレーションした分岐高分子の伸長粘度についての機械学習を検討した。

2. 分岐高分子の伸長粘度推算

[1] 背景

伸長粘度はポリオレフィン等の高分子材料の成形加工性を特徴づける重要なレオロジー物性である。ブロー成形等の成形過程において樹脂は伸長変形される。この際、分岐構造を持つ高分子では絡み合いの寄与から一軸伸長粘度が大きく立ち上がることが知られており (ひずみ硬化性)、この効果を利用して安定した成形が可能となり、歩留まりも向上する。

その為、分子構造と伸長粘度の相関関係を予測することは応用上重要な課題であり、これを説明する理論とそれを用いたシミュレータが盛んに研究されてきた。中でも、疑似網目理論とレプテーション理論を組み合わせたスリップリンクモデルと呼ばれる粗視化モデルは、濃厚高分子中の絡み合いのダイナミクスのみに着目し、絡み合いの位置や数、絡み合い点が支持す

* 1 ファンクショナルポリマー研究所 光学材料グループ

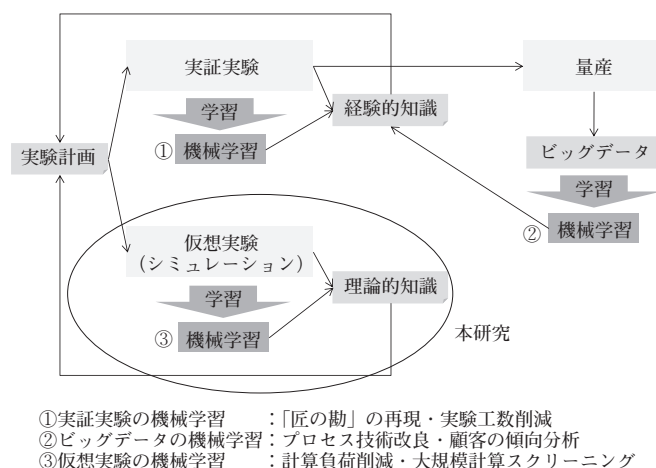


Fig. 1 研究開発における機械学習の活用ポイント

る絡み合い単位の数といった、絡み合いに関係した量のみで系の状態を記述する為に、計算負荷が小さくレオロジーを長い緩和挙動までシミュレーションできる点で成功を収めている。

そのうち、増淵らが開発したプリミティブチェーンネットワーク (PCN) モデル⁵⁾は、絡み合い点間分子量に相当するセグメントからなるファントム鎖としてプリミティブチェーンを定義し、それらからなるネットワークを用いて系を記述している点が特徴である。この手法の利点として、様々な分岐様式を持つ pom-pom 型や櫛型の分岐高分子を表現できることが挙げられ、分岐ポリスチレンのレオロジーを良好に説明できることが確認されている⁶⁾。

しかしながら、分岐高分子の分岐パターンは、そこに分子量やその分布、分岐様式自体の分布等の諸要素まで含むと莫大な数が考えられ、スリップリングモデルの高速性をもってしても網羅的に計算検討を行うことは容易ではなかった。そこで、PCN モデルによるシミュレーション結果と機械学習を組み合わせることで、分岐構造と伸長粘度の関係のスクリーニングを試みた (Fig.2)。

本研究はポリオレフィン類のレオロジーの精密設計に有用であり、歩留まり向上・使用量削減を通じた廃棄物の排出量削減に貢献することを目指すものである。

[2] 手法

計算は以下のようなスキームで行った (Fig.3)。

伸長粘度は PCN モデルにより計算した。無償公開されている OCTA システム⁷⁾ にバンドルされている NAPLES⁸⁾ を用いた。OCTA システムの入出力は Python インターフェースで制御されるため、Python の豊富な機械学習ライブラリと連携を取りやすい。

(1) 直鎖+櫛形鎖ブレンド系の生成

現実的なポリオレフィン樹脂のモデルとして、広い分子量分布 (Fig.4) を持つ直鎖高分子に対して少量の櫛形高分子をブレンドした系を用いた。次の範囲内から 180 点のランダムな直鎖+櫛形鎖ブレンドモデルを生成させた。

ポリオレフィンにおいて炭素原子あたりの側鎖が 3 本以上となることは考えにくいため、側鎖分岐数は 1

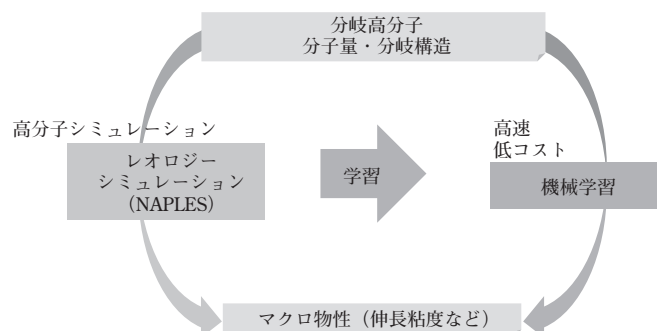


Fig. 2 高分子シミュレーションと機械学習のスキーム

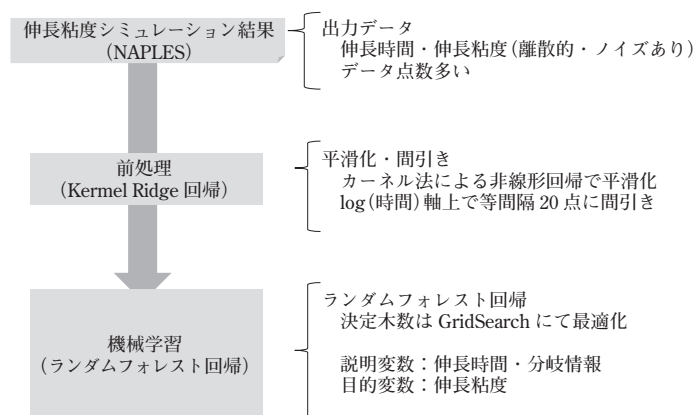


Fig. 3 計算スキーム

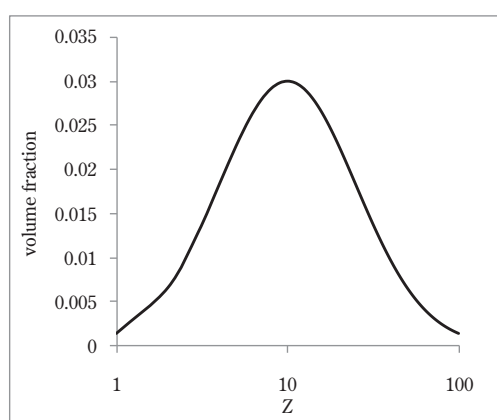


Fig. 4 直鎖高分子 A の分子量分布

または 2 と置いた。

A. 直鎖

主鎖分子量 : $Z = 1 \sim 100$ (logZ に対して正規分布 $\sigma = 0.4$ vid. Fig.4)

B. 櫛形鎖

形状 : 櫛形分岐高分子 (ポンポン含む)

総分子量 (totalZ) : $Z = 20 \sim 100$ からランダム

側鎖分子量 (armZ) : $Z = 1 \sim 98$ からランダム

側鎖分岐数 (armN) : $1 \sim 2$ からランダム

分岐点数 (junctionN) : $2 \sim 10$ からランダム

櫛形鎖の体積分率 (volume fraction)

: $0.005 \sim 0.05$ からランダム

(2) NAPLES による伸長粘度シミュレーション

NAPLES (OCTA 版)⁸⁾ により、一軸伸長における伸長粘度をシミュレーションした。

セルサイズ : 16

伸長ひずみ (真ひずみ) : $0 \sim 2.3 = 10$ 倍延伸相当
伸長速度 : 10^{-2}

(3) 機械学習

1) 前処理

計算結果の時間・粘度双方の対数を取ったのち、Kernel Ridge 法 (RBF カーネル) によってスムージングし、対数プロット上で 20 点を等間隔に取った (Fig.5)。Kernel Ridge 法には機械学習ライブラリ scikit-learn⁹⁾ を用いた。

伸長時間が小さい領域は、PCN シミュレーションが実時間で行われる為に対数プロット上では離散的に見え、かつ粘度が小さく誤差が大きいためフィッティングが難しい。そこで Kernel Ridge 法を用いたことで粘度曲線の初期領域を良好にフィッティングできた。

2) ランダムフォレスト回帰

特徴量として以下を用いた。各分子量は絡み合い点

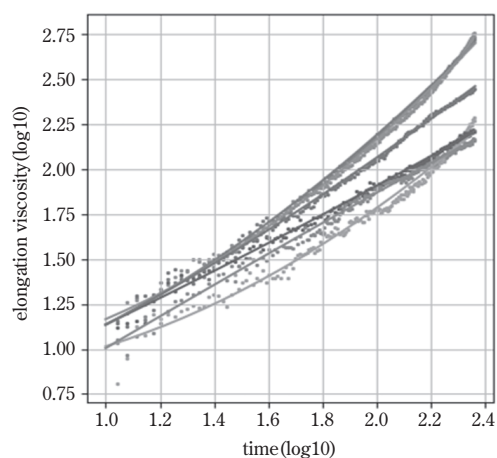


Fig. 5 Kernel Ridge 法による伸長粘度曲線の前処理。
点：NAPLES による計算点、線：Kernel Ridge によるフィッティングライン

間分子量を M_e とした時、(1)式で無次元化されている。

- ① time : 延伸時間 (常用対数)
- ② volume fraction : 楕形鎖の体積分率
- ③ totalZ : 楕形鎖の総分子量
- ④ bridgeZ : 分岐点間分子量
- ⑤ armZ : 側鎖分子量
- ⑥ armN : 分岐点当たりの側鎖数
- ⑦ junctionN : 分岐点数

決定木数はグリッドサーチにより最適化し、精度は $n = 10$ の交差検定により求めた R^2 値を用いて評価した。ランダムフォレスト回帰は機械学習ライブラリ `scikit-learn`⁹⁾ を用いた。

[3] 結果

(1) 学習精度と特徴量解析

ランダムフォレスト回帰の学習精度と各特徴量の重要度の算出結果を **Table1** に示す。系の広さに対して十分小さい 180 点のデータを用いたにもかかわらず

$R^2 = 0.94$ と十分な精度の学習が行われた。

特徴量の重要度を比較すると、分岐点数や分岐点当たりの側鎖数など側鎖の数に関するパラメータの影響が小さい一方、主鎖・側鎖分子量の影響が最も顕著であり、経験的な傾向と一致した。

(2) スクリーニング

得られたランダムフォレスト回帰モデルを用い、全特徴量についてスクリーニングを行った。種々の側鎖分子量・分岐様式・体積分率に対する真ひずみ $\epsilon = 2.2$ 時点の伸長粘度を 3 次元図にプロットしたものを **Fig.7** に示す。より寒色の点は側鎖数が少なく、暖色の点は多くの側鎖を持つ。

一般によく知られている通り、直鎖に対する分岐鎖の体積分率が増すに従い伸長粘度は増加する。他方、各体積分率において伸長粘度を大きく向上させる分岐様式が異なることが見てとれる。分岐鎖の割合が小さい場合には、側鎖が多い構造に粘度が高いものが多い

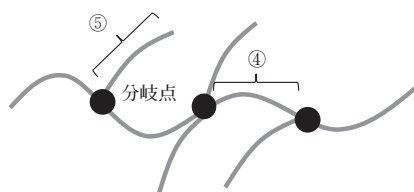


Fig. 6 分岐構造と特徴量

$$Z = \frac{M}{M_e} \times 1.6 \quad (1)$$

Table 1 ランダムフォレスト回帰の精度 (R^2) と各特徴量の重要度

R^2	0.936
feature importances	
time	0.951
volume fraction	0.005
totalZ	0.024
bridgeZ	0.012
amZ	0.005
armN	0.002
junctionN	0.002

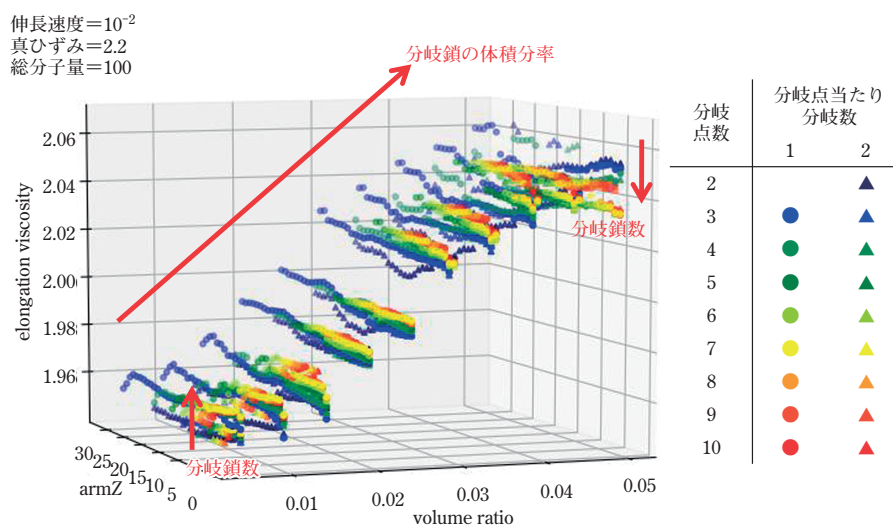
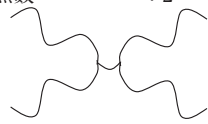
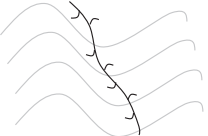
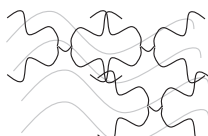


Fig. 7 ランダムフォレスト回帰による伸長粘度の予測結果 ($\epsilon = 2.2$, $totalZ = 100$ 、マーカーと色は分岐様式を表す)

Table 2 最も伸長粘度を向上させた分岐様式

	少量添加 (0.5vol%)	大量添加 (5vol%)
最も伸長粘度を上昇させる分岐構造	総分子量 : 98 側鎖分子量 : 2 分岐点あたり側鎖数 : 1 分岐点数 : 7  多分岐数・長い主鎖	総分子量 : 99 側鎖分子量 : 23 分岐点あたり側鎖数 : 2 分岐点数 : 2  小分岐数・短い主鎖 ≡ pom-pom 型
想定されるメカニズム	分岐鎖同士の絡み合いはない →最も緩和時間が長い構造 	分岐鎖同士の絡み合いが支配的 →最も効率的に絡合う pom-pom 型 

が、体積分率 = 0.05 においては傾向が逆転している。

分岐鎖の割合が小さい (体積分率 = 0.005) の場合と、大きい場合 (体積分率 = 0.05) において、最も効率よく伸長粘度を増加させる分岐様式を調べた結果を Table2 に示す。それぞれの体積分率において、分岐鎖の総分子量が一定 (totalZ = 100) の時、伸長粘度が最大化する分岐様式を調べたところ、少量添加系 (体積分率 = 0.005) の場合には側鎖分子量は armZ = 2 と絡み合いに最小限であり、長い主鎖と多くの側鎖 (armN × junction = 7) を持っていた。対して、大量添加系 (体積分率 = 0.05) において側鎖数は少なく (armN × junction = 4)、側鎖分子量が armZ = 23 と大きな偽 pom-pom 型の構造であった。

この理由は以下のように考察される。すなわち、分岐鎖が直鎖に対して少量の場合、分岐鎖同士の絡み合いが無視できる為に、最も緩和時間が長くなる短・多側鎖の櫛形が有効である。他方、大量添加系では分岐鎖の広がりが大きく分岐鎖同士の絡み合いの寄与が支配的である為、半径が大きくネットワークを形成しやすい pom-pom 型が有効であると推測される。

このように、機械学習を用いることで少数のシミュレーションデータから網羅的スクリーニングが短時間で可能となり、膨大な組み合わせの中から傾向を読み解くことに役立つ。

3. まとめ

PCN モデルシミュレーション結果を教師データとした機械学習によって、伸長粘度を効率的に向上させる分岐設計をスクリーニングした。

高分子シミュレーションの結果を教師データとした機械学習は、類似した系を大量に対象とする必要がある場合、短時間・低負荷でのスクリーニングを可能とする。

本研究はシンプルなモデルであるが、今後の展開として、さらに複雑な分岐構造分布・分子量分布を持つ系やそれらのブレンドについて検討し、実在系へ適用していく。また、それらを用いて実際の伸長粘度から分岐・分子量構造を計算する逆問題モデルの構築が期待される。

4. 謝 辞

本研究は(公社)新化学技術推進協会の高分子シミュレーション技術セミナーの協力を得て行われました。以下のメンバーの皆様に感謝いたします。

滝本 淳一 (山形大院・有機)・岩方 裕一 (リントック)・茶木 健太 (JSOL) (順不同・敬称略)。

参考文献

- [1] I-S. Han, C. Han, C-B. Chung, *J. Appl. Polym. Sci.* 95, 967 (2005)
- [2] A.V. Gubskaya et al., *Polymer*, 48, 5788 (2007)
- [3] T. Matsumoto, K. Tanabe, *JCPE journal*, 12, 49 (2000)
- [4] 坂下竜一、小峯拓也、東ソー研究・技術報告、62、43-49 (2018)
- [5] 増渕雄一、日本ゴム協会誌、82 (11)、459-463 (2009)

- [6] K. Takeda, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama, Y. Masubuchi, *Adv. Model. And Simul. in Eng. Sci.* 2:11 (2015)
- [7] <http://octa.jp/jp/>
- [8] <http://masubuchi.jp/NAPLESweb/index.html>
- [9] <http://scikit-learn.org/>